

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК МОДИФИКАТОРЫ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

А.С.Алемасова, В.В.Рафалюк, Н.Д.Щепина, С.Н.Романов
Донецкий национальный университет
Украина, 83055, Донецк, Университетская, 24
tbkti@abc.donbass.com

Поступила в редакцию 12 февраля 2001 г.

В статье обобщены и систематизированы результаты исследований химического модифицирования высокотемпературных процессов образования свободных атомов в электротермическом атомно-абсорбционном методе анализа. Описана новая концепция, заключающаяся в создании контролируемого химического окружения атомов определяемого элемента. Сформулированы основные принципы выбора химических модификаторов, способных к избирательной координации с ионами аналита. Установлены факторы дополнительных возможностей снижения предела обнаружения в присутствии металлокомплексных модификаторов.

Алемасова Антонина Сергеевна – доктор химических наук, доцент кафедры аналитической химии Донецкого национального университета.

Область научных интересов: аналитическая химия, атомно-абсорбционный анализ, исследование закономерностей химической модификации процессов атомизации.

Автор 97 печатных работ, 4 патентов, авторского свидетельства, учебного пособия и монографии.

Рафалюк Вячеслав Владимирович – аспирант Донецкого национального университета.

Область научных интересов: атомно-абсорбционный анализ, изучение высоко-

температурных обменных процессов с участием металлокомплексных соединений.
Автор 7 печатных работ.

Щепина Наталья Дмитриевна – аспирант Донецкого национального университета.

Область научных интересов: атомно-абсорбционный анализ, разработка способов повышения термостабилизирующей способности химических модификаторов на основе палладия.

Автор 5 печатных работ.

Романов Сергей Николаевич – студент Донецкого национального университета.

Автор 3 печатных работ.

Несмотря на совершенствование атомно-абсорбционных (АА) спектрометров, проблема снижения предела обнаружения (ПрО) и повышения точности определения микропримесей металлов в сложных матрицах остается актуальной. Для решения этой задачи наряду с совершенствованием аппаратуры используют химические модификаторы, позволяющие изменять высокотемпературные процессы образования свободных атомов в графитовых печах и проводить контролируемую атомизацию. Наиболее последовательной попыткой создания контролируемого химического окружения атомов определяемого элемента на всех этапах процесса атомизации является использование в качестве химических модифика-

торов органических реагентов, способных к избирательной координации с ионами определяемого элемента с образованием устойчивых комплексных соединений. Сведения об улучшении метрологических характеристик АА метода в присутствии подобных реагентов обобщены в обзорах [1-3]. Ряд приведенных в этих работах данных носит противоречивый характер, отсутствует единая концепция модификации процессов атомизации с помощью органических и металлокомплексных реагентов, не до конца выяснен механизм их действия.

Настоящая работа посвящена обобщению полученных авторами теоретических и экспериментальных данных о модификации высокотемпе-

ратурных процессов в электротермическом АА методе с использованием органических и металлокомплексных реагентов и практическому использованию этих модификаторов для снижения ПрО и повышения воспроизводимости АА определения микропримесей металлов в сложных высокосолевых многокомпонентных системах [4].

Выбор модификаторов. Разработка теоретических основ модификации включала в себя определение принципов выбора модификаторов, критическое рассмотрение образующегося лигандного окружения атома с позиций прочности связи металл-модификатор, определяемой, в свою очередь, как природой металла, так и характером функциональных групп модификатора и сродством их к определяемому металлу. При этом необходимо, чтобы выполнялись следующие условия:

- использование модификаторов с заданным расположением функционально-аналитических групп, которые позволяют образовывать наиболее стойкие внутрикомплексные соединения, содержащие пяти- и шестичленные циклы;

- использование модификаторов, термическая стабильность которых позволяет корректировать температуру термообработки образующихся комплексов и тем самым обеспечивать сохранение фиксированного окружения атомов металла.

Исследование большого количества различных модификаторов позволило отобрать наиболее эффективные комплексообразующие и металлокомплексные модификаторы, которые используют при определении различных элементов: о-фенантролин (Ag, Cd, Ni), пиридилазорезорцин (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn), пиридилазонафтол (Cd, Ni), диметилглиоксим (Ni), ализариновый красный S, хромазурол S, хромотроповая и сульфосалициловая кислоты (Al), 8-оксихинолин (Bi, Cd, Cu, In, Ni, Pb, Sn, Zn), аминополифосфоновые кислоты и ксиленоловый оранжевый (Pb), (2-бензтиазолил)-меркаптометилсульфид, пирролидиндитиокарбамат аммония (Cu), диэтилдитиокарбамат натрия (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb), пиридилазорезорцинат палладия (Ni, Pb), оксихинолинаты магния и меди (Cu, In, Mn, Ni, Sb). В водных или водно-органических растворах вышеупомянутые модификаторы образуют при установленном значении pH с ионами определяемого элемента устойчивые (константы устойчивости изменяются в диапазоне $\lg \beta = 5-28$) хелаты и координационные соединения. Некоторые из этих реактивов традиционно используются в качестве аналитических реагентов в молекулярной спектрофотометрии для получения аналитических форм (например, ПАН, ПАР, хромазурол S),

другие – синтезированы и использованы нами впервые (бензтиазолилмеркаптометилсульфид).

Уровень снижения предела обнаружения в присутствии комплексообразующих модификаторов определяется термической стабильностью модификатора, способностью модификатора корректировать температуру термообработки образующихся комплексов и природой определяемого элемента и комплекса. Так, например, данные табл. 1 на примере определения кадмия и никеля демонстрируют влияние термической стабильности модификатора на величину изменения аналитического сигнала, которое оценивали как

$$\Delta A = \frac{A - A_{хол}}{A_0},$$

где A_0 – абсорбция без модификатора; $A_{хол}$ – поглощение для холостого опыта. Следует отметить, что величина ΔA зависит от многих факторов – величины pH, растворителя (вода или смесь вода-этанол), температурно-временной программы, кислотности среды, способа испарения и т.д. Поэтому делать выводы об эффективности той или иной добавки на основании сравнения величин ΔA можно только при одинаковых условиях измерения. Из данных табл. 1 видно, что с уменьшением термической стабильности модификатора снижается величина прироста аналитического сигнала ΔA . При этом следует иметь в виду, что корреляция между степенью воздействия модификатора на процессы атомизации металлов и термической устойчивостью сохраняется только для модификаторов с одинаковыми донорными атомами.

Таблица 1

Влияние термической устойчивости модификаторов на величину изменения аналитического сигнала ΔA

Модификатор	Температура разложения модификатора, °C	$\Delta A_{\pm 0,1}$	
		Кадмий	Никель
Батофенантролин	417	3,7	4,3
о-фенантролин	408	3,6	2,8
ПАН	324	2,0	2,3
ПАР	315	1,9	2,2
8-оксихинолин	296	1,3	2,0
Пиридин	194	1,0	1,1

Использование модификаторов приводит на первой стадии атомизации к образованию промежуточных координационных соединений и к повышению температуры термообработки без потерь аналита. Данные табл. 2 свидетельствуют, что максимально допустимая температура термообработки соединений определяемых эле-

ментов в присутствии модификаторов возрастает на 250-800° С. при этом такая термостабилизация обеспечивает дополнительные возможности отгонки матрицы и снижения ПрО. Из дан-

ных табл.2 также следует, что металлокомплексные соединения – хелаты магния, палладия – обладают большей термостабилизирующей способностью, чем органические модификаторы.

Таблица 2

Влияние модификаторов на температуру термообработки

Элемент	Модификатор	Температура термообработки, °С	
		Без модификатора	С модификатором
Ag	Пирогалловый красный + о-фенантролин	600	950
Al	Сульфосалициловая кислота	1400	1650
Cd	О-фенантролин	300	700
Cu	Бензтиазолилмеркаптометилсульфид	900	1100
In	о-фенантролин	750	950
	Оксихинолинат магния		1000
Mn	Оксихинолинат магния	1200	2000
Ni	Оксихинолинат магния	1700	1900
Pb	Пиридилазорезорцинат палладия	500	1300
Sb	Оксихинолинат магния	900	1200

Очевидно, что уровень снижения ПрО исследуемых металлов определяется как свойствами модификаторов (что было показано выше), так и природой определяемого элемента. Это подтверждают данные табл.3. полученные для модельной системы пиридилазорезорцинатов металлов [5]. Наиболее значительное изменение аналитического сигнала отмечено для комплексов с более низкой начальной температурой разложения. Так, для CdПАР она составляет 275° С и величина $\Delta A = 1.4$, в то время как для Cu(ПАР)₂ разлагающегося при 435° С. изменение аналитического сигнала становится недостоверным. Данные табл. 3 подтверждают положение о влиянии прочности связи металла с модификатором на эффективность последнего.

Таблица 3

Влияние природы металла на величину изменения аналитического сигнала ΔA

Хелат	Cd(ПАР)	Pb(ПАР)	Co(ПАР) ₂	Cu(ПАР) ₂
Температура разложения, °С	275	295	410	435
$\Delta A \pm 0,1$	1,4	1,0	0,5	0,1

Для теоретического обоснования этого положения и для прогнозирования эффективности выбранных способных к комплексообразованию модификаторов использован параметр средней электронной плотности на внешней оболочке атома $\rho_{\text{вн}}$ [6]. Этот параметр использован ранее для

геометрического определения электроотрицательности атомов в кристаллах [7]. Как показали авторы [6], из многочисленных рассмотренных физико-химических свойств элементов (термодинамические, тепловые, механические, оптические и др.) почти все показывали ту или иную зависимость от $\rho_{\text{вн}}$. Наблюдается четкая корреляция плотности валентных атомных электронов с количественными параметрами, используемыми для теоретического прогнозирования и описания процесса атомизации в графитовых печах: теплотой образования оксидов из простых веществ, температурой плавления оксидов, температурой появления свободных атомов и др. Величину $\rho_{\text{вн}}$ определяют из уравнения

$$\rho_{\text{вн}} = \frac{n}{V_{\text{ат}} - V_{\text{ион}}},$$

где n – число электронов, потерянных атомом при образовании иона данного заряда (все или часть валентных электронов); $V_{\text{ат}}$ и $V_{\text{ион}}$ – объемы атома и иона с данным зарядом.

Нами было установлено, что $\rho_{\text{вн}}$ хорошо описывает уровень воздействия способных к избирательной координации модификаторов на процессы атомизации как переходных, так и непереходных элементов: коэффициент корреляции для ПАР составляет 84 %, для 8-оксихинолина – 85 % (табл. 4). Закономерное уменьшение аналитического сигнала элементов с увеличением $\rho_{\text{вн}}$ свидетельствует об увеличении прочности связи

в соединении исследуемого элемента и о затруднении процесса образования свободных атомов.

Таблица 4

Влияние на величину изменения аналитического сигнала ΔA

Элемент	$\rho_{\text{вн}}, \text{эл}/\text{\AA}^3$ [6]	ΔA	
		ПАР	8-оксихинолин
Cd	0,169	2,7	3,2
Pb	0,142	1,9	1,1
Cu	0,207	1,8	0,98
Al	0,263	1,1	0,93
Mn	0,325	0,98	0,89
Ni	0,318	0,67	0,87

Для прогнозирования эффективности ПАР и 8-оксихинолина для других элементов рассчитаны корреляционные уравнения и подтверждена возможность использования предложенного параметра $\rho_{\text{вн}}$ для прогнозных оценок эффективности выбранных модификаторов для элементов со сходным механизмом атомизации [8]. Так, например, в табл.5 на примере использования в качестве модификатора 8-оксихинолина показано, что экспериментальное значение ΔA хорошо согласуется с расчетными значениями. Однако следует иметь в виду, что в ряде случаев могут появляться факторы, делающие значение параметра $\rho_{\text{вн}}$ некорректным, например в случае Mo, когда в графитовой печи образуются карбиды, или в случае модификаторов, образующих комплексные соединения с определяемым элементом только за счет координационной связи (например, о-фенантролин). В частности, расчетное значение ΔA для молибдена в присутствии 8-оксихинолина составляет 0.15, а экспериментально найденное - 0.44.

Таблица 5

Прогнозирование эффективности модификатора 8-оксихинолина

Элемент	$\rho_{\text{вн}}, \text{эл}/\text{\AA}^3$	Значение ΔA	
		Расчетное	Экспериментальное
In	0,100	2,3	2,1
Sn	0,166	1,9	1,9
Bi	0,167	1,9	1,8
Zn	0,226	1,5	1,4
Ga	0,293	0,99	1,0

Таким образом, выбор органического модификатора определяются следующими требованиями: модификатор должен обеспечивать контролируемое химическое окружение атомов определяе-

мого элемента в растворе и, впоследствии, в твердой фазе, должен быть достаточно стабильным для этого термически, повышать допустимую температуру термообработки соединений определяемого элемента. Выполнение этих требований обеспечивает снижение ПрО металлов электротермическим АА методом. В табл.6 показана эффективность использования выбранных модификаторов для снижения ПрО металлов в ряде депрессирующих высокосолевых матриц при анализе шахтных вод, кислотных минерализатов почв, активного ила, биологического материала, черных и цветных сплавов.

Видно, что ПрО, например, никеля в растворах азотной кислоты в присутствии предложенных нами модификаторов снижается в 2-10 раз относительно раствора без модификатора. Ранее используемый модификатор PdCl_2 снижает предел обнаружения всего в 1,5 раза, т.к. соли палладия в окислительных матрицах неэффективны. Наиболее яркие результаты получены при определении алюминия и свинца, когда использование предложенных нами модификаторов снижает предел обнаружения Al от 30 до 125 раз, а в случае свинца – от 80 до 156 раз. Следует отметить, что использование предлагаемых модификаторов тем более эффективно, чем сложнее состав матрицы. При этом смеси модификаторов, как, например, в случае определения алюминия, дают наиболее высокие цифры коэффициента снижения ПрО – 105-125 раз [9].

Модификация высокотемпературных процессов в электротермической атомной абсорбции. Использование модификаторов влечет за собой изменение характера процессов атомизации, протекающих с участием как самих модификаторов, так и комплексов с определяемыми элементами и элементами матрицы. Изменение характера высокотемпературных процессов обусловлено несколькими факторами: в частности, химическим разделением определяемого элемента и матрицы, термостойкостью самого модификатора и образующегося комплекса, разными температурными интервалами разложения соединений определяемого элемента и матрицы.

Установлено, что способные к комплексообразованию модификаторы приводят к углублению процессов разделения определяемого элемента и матрицы [4]. Меняя один модификатор на другой и, следовательно, меняя характер их взаимодействия с определяемым элементом и матрицей, можно добиться снижения предела обнаружения.

Углубление процессов химического разделения определяемого элемента и матрицы дости-

Таблица 6

Снижение предела обнаружения металлов в депрессирующих матрицах

Элемент	Матрица	Модификатор	Коэффициент снижения предела обнаружения относительно раствора без модификатора
Ni	0,5 M HNO ₃	Пиридилазорезорцинат палладия	10
		Пиридилазорезорцин	7,4
		Хлорид палладия	2,9
Cd	0,1 M HNO ₃	Сульфат о-фенантролина	2,2
	0,1 M HCl	Нитрат палладия	1,3
		Сульфат о-фенантролина	5,5
Al	0,15 M CuCl ₂	Сульфосалициловая кислота	50
	0,12 M FeCl ₃	Бензолсульфо-кислота	31
		Сульфосалициловая кислота+ ализариновый красный S	125
		Сульфосалициловая кислота	50
		Бензолсульфо-кислота	59
		Сульфосалициловая кислота+ ализариновый красный S	105
		Комплексон III	20
		Комплексон III	20
Cu	CaCl ₂ , MgCl ₂ , NaCl, KCl, HNO ₃ (содержание солей 30 г/л)	Бензтиазолилмеркаптометилсульфид	60
Pb	0,07 M CuCl ₂	Иминодиметилфосфоно-вая кислота	156
		Нитрилтриметилфосфо-новая кислота	83
		Этилендиаминтетраметил-фосфоно-вая кислота	47
		Комплексон III	1,9
		Дигидрофосфат натрия	2,3
		Нитрат лантана	1,6
Ag	Ca(NO ₃) ₂ , MgCl ₂ , K ₂ SO ₄ , NaHCO ₃ , KCl, Fe ₂ (SO ₄) ₃ (содержание солей 22 г/л)	о-фенантролин + пирогалло-ловый красный	32

гается только при оптимальной концентрации модификатора, которая определяется химическим составом и концентрацией матрицы, а также характером пиролиза самого модификатора. В табл. 7 на примере атомно-абсорбционного определения свинца и никеля в депрессирующих матрицах показана зависимость предела обнаружения металлов от концентрации модификаторов. Приведенные данные свидетельствуют, что с увеличением концентрации модификатора предел обнаружения металлов сначала уменьшается, а затем возрастает, что связано с увеличением неселективного поглощения самого модификатора. Аналогичная зависимость наблюдается и для металлокомплексных модификаторов.

Суммируя все вышесказанное, можно говорить о влиянии характера образующихся промежуточных соединений на процессы атомизации определяемых элементов, что проявляется в изменении параметров импульсов абсорбции. В табл. 8 показано это влияние на примере определения меди и свинца. В азотнокислых и в водно-органических растворах добавка комплексообразующего модификатора бензтиазолилмеркаптометилсульфида и ксиленолового оранжевого ведет к статистически значимому увеличению времени и температуры максимума импульса абсорбции по сравнению с сахарозой и аскорбиновой кислотой, которые не образуют прочных комплексных соединений с ионами меди и свинца.

Таблица 7

Зависимость предела обнаружения свинца и никеля от концентрации модификатора

Элемент, матрица	Модификатор	Концентрация модификатора, М	Предел обнаружения $C_{\min} \cdot 10^5, \%$	Элемент, матрица	Модификатор	Концентрация модификатора, М	Предел обнаружения, мкг/л
Pb, 0,08 М CuCl ₂	ИДФ*	0,001	3,0	Ni, 0,5 М HNO ₃	PdПАР	0,0001	2,7
		0,002	1,8			0,0002	2,0
		0,005	1,3			0,0003	2,0
		0,008	0,92			0,0004	2,0
		0,010	0,92			0,0005	2,0
		0,020	0,92			0,0006	Модификатор полностью не растворяется
		0,030	0,92				
		0,050	1,0				
		0,10	Выпадает осадок				

* Иминодиметиленфосфоновая кислота

Наблюдаемые эффекты можно объяснить дополнительным фактором термостабилизации по сравнению с общепринятыми факторами. действующими в присутствии модификаторов органической природы. К числу таких факторов можно отнести, например, образование свободных радикалов, возникающих при пиролизе комплекса, и взаимодействие продуктов пиролиза с сопряженной системой графитового слоя. Экспериментально было показано, что подобное взаимодействие имеет место на стадии предварительной термообработки в диапазоне температур 300-500° С, который характеризуется максимальной концентрацией спин-центров. Продукты термического разложения активируют поверхность

атомизатора, образуя на ней активные центры в виде оборванных химических связей [10]. Это приводит к дополнительной термостабилизации аналита при низких температурах, сокращению его потерь на предварительных стадиях, уменьшению диффузии соединений определяемого элемента в холодные периферийные зоны печи. С дальнейшим повышением температуры характер термостабилизации изменяется и связан преимущественно с проваливанием частиц оксидов аналита в глубь расплава органического вещества, окклюзией частиц аналита сухим углеродным остатком вследствие образования вокруг них плотных углеродных оболочек в результате графитизации углерода [11].

Таблица 8

Температура и время появления максимума импульса абсорбции (n=5; P=0.95)

Элемент	Раствор	Максимум импульса абсорбции	
		Время, сек	Температура, °С
Cu	водно-этанольный (3:2) раствор	1,49±0,05	1950
	0,01 М водно-этанольный раствор БТММС*	1,75±0,05	2207
	0,01 М водно-этанольный раствор сахарозы	1,52±0,07	1990
	0,01 М водно-этанольный раствор аскорбиновой кислоты	1,61±0,05	2100
Pb	1% HNO ₃	0,80±0,07	1050
	0,001 М раствор ксиленолового оранжевого в 1% HNO ₃	1,17±0,04	1580
	0,1% HNO ₃	0,52±0,05	998
	0,005 М раствор сульфата о-фенантролина в 0,1% HNO ₃	0,85±0,06	1050

* Бензтиазолилмеркаптометилсульфид

Подтверждением этому служит изменение величины энергии активации процесса атомизации, оцененное, например, для процесса атомизации соединений свинца в присутствии ксиле-

нового оранжевого по методике [12]. Прямолинейная зависимость логарифма константы скорости атомизации от температуры свидетельствует в пользу того, что в исследованном темпе-

ратурном диапазоне свинец не взаимодействует с углеродом в конденсированной фазе. Изменение энергии активации составило 12 кДж/моль, что соответствует изменению энтальпии при физической адсорбции, например, за счет вандерваальсового взаимодействия между поверхностью и адсорбированной молекулой. Как было установлено ранее [13], именно влиянием неконтактной флотации для частиц очень маленького размера, обусловленной молекулярной адгезией за счет сил Лондона - Ван-дер-Ваальса, объясняется смачиваемость оксидов расплавами модификаторов и проваливание этих частиц внутрь расплава, что ведет к задержке испарения.

Исследование влияния модификаторов на процессы атомизации выявило такой важный фактор, как соотношение термической стабильности модификатора и образующегося комплекса. Для подтверждения этого были синтезированы комплексы Cu(II), Co(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) с

диэтилдитиокарбаматом (ДЭДТК), пирролидиндитиокарбаматом (ПДТК), ПАР и бензтиазолилмеркаптометилсульфидом (БТММС). Все они были охарактеризованы аналитически, рентгенофазовым и спектроскопическим методами. Сравнительное изучение модификаторов и комплексов было проведено методом дифференциального термического анализа с записью термогравиметрических характеристик.

Приведенные в табл. 9 данные по термическому распаду комплексов Cd, Co, Cu, Pb с ПАР четко демонстрируют необходимость учета соотношения термической стабильности модификатора и образующихся комплексов и корреляции этих данных с величиной аналитического сигнала. При этом термический распад всех комплексов происходит в две стадии, и разность температур разложения модификатора и комплекса коррелирует с величиной изменения аналитического сигнала в присутствии модификатора ΔA .

Таблица 9

Влияние термической устойчивости модификатора ПАР и комплексов, образующихся с ПАР, на эффективность процессов атомизации

Модификатор и комплекс	Условная константа устойчивости комплекса $\lg \beta$	Температура разложения**, °C		ΔT , °C	$\Delta A = \frac{A - A_{хол}}{A_0}$
		I этап пиролиза	II этап пиролиза		
ПАР		280			
Cd(ПАР)	6,53	195	275	5	1,4
Pb(ПАР)	6,48	295	445	15	1,0
Co(ПАР) ₂	11,57	378	410	95	0,52
Cu(ПАР) ₂	11,82	395	435	155	0,07

* ΔT – разность температур разложения модификатора и комплекса при максимальной неизотермической скорости потери массы;

** Термогравиметрические данные получены при скорости нагрева 5 град/мин в воздухе.

Следует отметить, что полученная корреляция хорошо согласуется с величиной констант устойчивости этих комплексов. Данные табл. 10 также демонстрируют эту корреляцию. Однако она будет иметь место всегда в тех случаях, когда пиролиз образующихся комплексов происходит ступенчато. Подтверждением этому служат данные по комплексу меди с ДЭДТК, который разлагается в одну стадию. В этом случае корреляция между ΔT и ΔA нарушается. Объяснить обнаруженную нами закономерность можно, вероятно, следующим образом.

С одной стороны, при избытке модификатора возможна изоляция частиц аналита от восстановительной поверхности графитовой печи, за счет чего следующие этапы реакций с участием продуктов распада комплексов будут идти медленнее (например, реакция восстановления оксидов

углеродом и хемосорбция радикалов, образующихся при пиролизе комплексов, на поверхности печи). Близость температур распада модификатора и комплекса максимально обеспечивает радикальный характер пиролиза комплекса, что способствует хемосорбции аналита за счет метастабильного координирования металлсодержащих радикалов и самого комплекса вблизи адсорбционного слоя радикалов на поверхности графитовой печи.

Подтверждением радикального характера распада промежуточных комплексов являются экспериментальные данные по пиролизу, например, комплекса Cu(II) с БТММС и Pb(II) с ДЭДТК. Методом ЭПР-спектроскопии показано, что промежуточные продукты термолиза этих комплексов, полученные при температурах первого эндоефекта, содержат стабилизированные радика-

лы. Их самопроизвольная стабилизация осуществляется вследствие взаимодействия образующихся радикалов с системой π -связей углерод-

ной поверхности графитовой печи и углерода, образующегося в результате пиролиза модификаторов.

Таблица 10

Влияние характера термического распада комплексов на величину аналитического сигнала

Модификатор и комплекс	Температура разложения*, °C		ΔT, °C	ΔA= $\frac{A - A_{хол}}{A_0}$
	I этап пиролиза	II этап пиролиза		
БТММС [Cu(БТММС)] _n	332		3	3,0
	335	390		
ДЭДТК Cd(ДЭДТК) ₂	325		8	1,3
	317	331		
ДЭДТК Pb(ДЭДТК) ₂	325		20	1,2
	250	345		
ПДТК Cu(ПДТК) ₂	167		126	1,1
	293	335		
ДЭДТК Cu(ДЭДТК) ₂	325		47	0,9
	278			

* Термогравиметрические данные получены при скорости нагрева 5 град/мин в атмосфере аргона.

Использование способных к комплексообразованию модификаторов позволяет реально контролировать и регулировать механизм образования свободных атомов, во-первых, путем целенаправленного формирования состава предатомизационного соединения, во-вторых, увеличением восстановительных свойств аналитической зоны. Методом рентгенофазового анализа было показано, что основными продуктами распада в случае использования органических модификаторов, содержащих азот и кислород в качестве донорных атомов, являются оксид металла и углерод, а в случае S-донорных модификаторов – сульфид или сульфат и углерод. Последний способствует развитию более быстрой реакции карбо-термического восстановления оксидов металлов и уменьшению парциального давления кислорода. Это особенно важно в случае использования в качестве химических модификаторов соединений палладия. Именно модифицирование с помощью хелатов палладия способствует его восстановлению до металла и последующей термостабилизации аналита за счет образования интерметаллидов и твердых растворов. В табл. 11 представлены данные об уменьшении в присутствии модификаторов так называемой инертной массы сурьмы и кадмия, пропорциональной концентрации свободного кислорода в газовой фазе, величину которой определяли по [14]. Видно, что эффект снижения парциального давления кислорода наиболее значительно выражен для хелатов палладия.

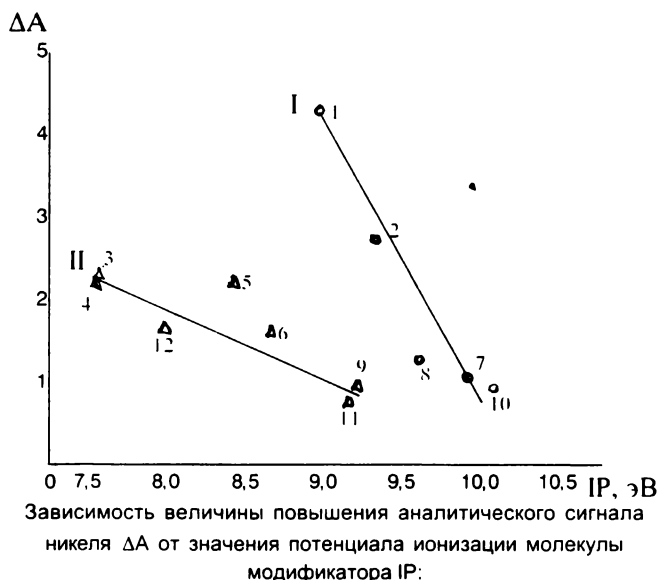
Таблица 11

Коэффициент (K) снижения инертной массы элемента

Модификатор	K ± 0,1	
	Cd	Sb
Аскорбиновая кислота	1,5	1,2
Хлорид палладия	1,6	1,3
Смесь хлорида палладия и аскорбиновой кислоты	1,6	1,3
Оксихинолинат палладия (II)	1,7	1,4
Смесь хлорида палладия и ПАР	1,8	1,5
Пиридазорезорцинат палладия (II)	4,0	2,2

Процессы восстановления с участием модификаторов в твердой фазе можно оценить, исходя из значений потенциала ионизации молекулы модификатора. На рисунке представлена зависимость величины изменения аналитического сигнала никеля от значений потенциала ионизации молекул модификаторов [15]. При этом характер вышеупомянутых зависимостей, с одной стороны, определяется типом связи никеля в комплексе: либо только координационный тип связи, либо ионно-координационное взаимодействие. С другой стороны, четко прослеживается увеличение значения ΔA с уменьшением потенциала ионизации молекулы независимо от типа связи в комплексе. Эти данные могут служить косвенным подтверждением участия самого модификатора в твердофазных высокотемпературных реакциях восстановления соединений опре-

деляемого элемента, а величина потенциала ионизации, вероятно, может использоваться в качестве еще одного фактора при выборе модификатора.



- I – взаимодействие ионов никеля с модификатором происходит по координационному типу; II – ионно-координационное взаимодействие
- 1 – батофенантролин; 2 – о-фенантролин; 3 – ПАН; 4 – ПАР; 5 – хинолин; 6 – оксихинолин; 7 – пиколин; 8 – пиридин; 9 – диметилглиоксим; 10 – аммиак; 11 – аскорбиновая кислота; 12 – тетраэтилбензиламмоний хлорид

Металлокомплексные модификаторы. Использование металлокомплексных модификаторов приводит к более значительному снижению предела обнаружения металлов. Так, коэффициент снижения предела обнаружения никеля в 0.5 М HNO_3 составляет для пиридина – 1.9; диметилглиоксима – 2.5; 8-оксихинолина – 3.3; хинолина – 7.1; ПАР – 7.4; смеси ПАР и $Pd(NO_3)_2$ – 7.4; комплекса $PdPAP$ – 10. Все перечисленные органические модификаторы, в том числе и ПАР, обеспечивают снижение предела обнаружения никеля не более чем в 7 раз. Комплекс $Pd(II)$ с ПАР позволяет снизить предел обнаружения никеля в 10 раз. Следует отметить, что одновременное введение ПАР с нитратом палладия и даже возможное образование комплекса с ПАР не приводит к достижению тех показателей, что получены для комплекса $Pd(II)$ с ПАР.

При рассмотрении металлокомплексных модификаторов на примере соединений палладия следует учитывать, что их эффективность определяется рядом факторов. Первое – это характер координированного лиганда, что определяет термическую стабильность металлокомплексного модификатора и особенности его пиролиза. В табл. 12 представлены данные по влиянию температуры разложения металлокомплексных

модификаторов палладия на величину аналитического сигнала свинца, из которых следует, что наиболее эффективным является наиболее термически устойчивый $PdPAP$. Как следует из результатов термодинамического моделирования с использованием программного комплекса АСТРА-4 и банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО, природа координированного лиганда в модификаторе определяет характер предатомизационного соединения определяемого элемента. Так, в случае пиридилазорезорцината палладия – это металлический свинец, в случае ацетилацетоната Pd – оксид свинца, в случае диэтилдитиокарбамата Pd – сульфид свинца. Химический состав предатомизационного соединения определяет не только последующий механизм образования свободных атомов, но и механизм термостабилизации соединений определяемого элемента. В частности, свинец образует с палладием интерметаллические соединения $PdPb_2$, $PdPb_3$, Pd_2Pb_3 с температурой плавления значительно выше, чем у свинца, что позволяет увеличить допустимую температуру озоления соединений свинца до $1300^\circ C$, в то время как без модификаторов сигнал падает уже при температуре порядка $400^\circ C$.

Таблица 12

Влияние термической стабильности металлокомплексных модификаторов на величину аналитического сигнала свинца

Модификатор	Температура пиролиза, $^\circ C$	$\Delta A = \frac{A - A_{хол}}{A_0}$
Пиридилазорезорцинат палладия	365	2,1
Ацетилацетонат палладия	350	0,82
Диэтилдитиокарбамат палладия	230	0,73

Характер лиганда в металлокомплексном модификаторе влияет также и на процесс восстановления палладия. Так, дериватографические исследования разложения пиридилазорезорцината и оксихинолината $Pd(II)$, а также стехиометрической смеси хлорида палладия и соответствующих органических реагентов свидетельствуют, что из комплексов палладий восстанавливается при более низкой температуре (363 и $400^\circ C$). Рентгеноструктурный анализ продуктов пиролиза при этих температурах подтверждает практически полное восстановление соединений палладия до свободного металла. Для предварительного прогнозирования восстановительной

способности лиганда при выборе металлокомплексного модификатора можно, вероятно, использовать величину потенциала ионизации молекулы органического реагента [4]. Органический лиганд влияет также на физическую форму восстановленного палладия – размер частиц, их форму, характер размещения на поверхности атомизатора. Исследование состояния графитовой поверхности печи с помощью сканирующего микроскопа с системой рентгеноспектрального анализа свидетельствует, что на поверхности, обработанной PdCl_2 , наблюдаются хаотически расположенные мелкие частицы восстановленного палладия размером от 0,12 до 0,25 нм. На поверхности, обработанной оксигинолином и пиридилазорезорцинатом палладия, образуются сплошные области тонкого губчатого покрытия размером 10 нм и более, что способствует

протеканию процессов образования твердых растворов, интерметаллидов, катализа с участием металлического палладия. Использование связанного в комплекс с органическим лигандом палладия позволяет успешно решать проблему так называемых "окислительных" матриц, где неорганические соединения палладия неэффективны.

Полученные результаты комплексного исследования факторов, влияющих на высокотемпературные процессы при атомно-абсорбционном определении металлов, позволили разработать теоретические основы выбора комплексообразующих и металлокомплексных модификаторов, использовать эти модификаторы для разработки экспрессных и высокоэффективных аналитических методик, необходимых при анализе объектов окружающей среды и создании новых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Komarek J., Sommer L. Organic complexing agents in atomic-absorption spectrometry. A review // *Talanta*. 1982. V.29, №3. P.159-166.
2. Волинский А.Б. Использование органических модификаторов матрицы в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. аналит. химии*. 1995. Т.50, №1. С.4-32.
3. Алемасова А.С., Цупка О.Н., Шевчук И.А. Водорастворимые модификаторы матрицы в электротермическом атомно-абсорбционном анализе. Деп. в УкрНИИНТИ 16.06.88, №1539-88. 30 с.
4. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. Донецк: Изд-во ДонГУ, 1997. 297 с.
5. Алемасова А.С., Шевчук И.А., Малыгин М.С. Устойчивость пиридилазорезорцинатов в растворе и твердой фазе и эффективность химического модифицирования в атомной абсорбции // *Укр. хим. журнал*. 1997. Т. 63, №6. С. 123-127.
6. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М. Средняя электронная плотность атомных валентных электронов и физико-химические свойства элементов. 1. Свойства металлов в твердом состоянии // *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2., Химия*. 1993. Т.34, №4. С.315-345.
7. Бацанов С.С. Новый подход к геометрическому определению электроотрицательности атомов в кристаллах // *Журн. структ. химии*. 1978. Т. 19, №5. С.958-961.
8. Комплексообразующие модификаторы при атомно-абсорбционном определении тяжелых металлов в поверхностных водах / А.С.Алемасова, И.А.Шевчук, Н.Д.Щепина, В.В.Морева // *Заводск. лаборатория*. 1996. Т.62, N2. С.21-23.
9. А.с.1573385 СССР. МКИ G 01 N1/28, 21/74. Способ определения алюминия в сплавах // Шевчук И.А., Дорошенко А.И., Алемасова А.С. Опубл.23.06.90. Бюл.№23.
10. Щербakov В.И., Беляев Ю.И., Мясоедов Б.Ф. Активирование графитовой поверхности продуктами карбонизации органических веществ в атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией // *Журн. аналит. химии*. 1982. Т.37, №9. С.1717-1721.
11. Волинский А.Б., Валединская О.Р., Куцева Н.К. Влияние органических модификаторов матрицы на определение галлия методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. аналит. химии*. 1992. Т.47, №3. С.493-502.
12. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л., Кругликов Л.П. Исследование процесса испарения металлов In, Ga, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se и Te с поверхности графита атомно-абсорбционным методом // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1980. Т.33, №5. С.804-812.
13. Some processes occurring in graphite furnace used for electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of organic chemical modifiers / A.Volynsky, S.Tikhomirov, V.Senin, A.Kashin // *Anal. Chim. Acta*. 1993. V.248, №2. P.367-377.
14. Львов Б.В., Рябчук Г.Н. Содержание свободного кислорода внутри нагреваемых графитовых печей для электротермического атомно-абсорбционного анализа // *Журн. аналит. химии*. 1982. Т.37, №12. С.2125-2136.
15. Механизм влияния органических реактивов на снижение предела обнаружения никеля атомно-абсорбционным методом / А.С.Алемасова, И.А.Шевчук, Н.А.Туровский, В.Г.Буткова // *Укр. хим. журнал*. 1994. Т.60, №1. С.56-61.

* * * * *